

PAT-NO: JP360243280A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60243280 A

TITLE: FORMATION OF TRANSPARENT ELECTRODE

PUBN-DATE: December 3, 1985

*an alternate abstract <sup>was</sup> <sub>is</sub> cited  
by applicant*

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

TANAKA, TAKAO

YAMANASHI, FUMIAKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

ALPS ELECTRIC CO LTD N/A

APPL-NO: JP59096251

APPL-DATE: May 14, 1984

INT-CL (IPC): C23C020/06

US-CL-CURRENT: 427/58, 427/512, 428/1.2

## ABSTRACT:

PURPOSE: To form a transparent electrode low in resistance by coating a transparent electrode forming liquid contg. an organic metallic comp., an organic binder and solvent on a base plate and calcining it in the oxygen-enriched atmosphere for the first half and in the oxygen-deficient atmosphere for the latter half.

CONSTITUTION: The transparent electrode forming liquid consisting of about 3~8wt% unhydrolyzed organic metallic comp. contg. In and Sn or the like, about 1~25wt% organic binder such as nitrocellulose, solvent such as benzyl alcohol and methyl ethyl ketone and the balance is coated on a base plate with screen printing and a dipping method or the like. Then, the base plate is calcined at the temp. of 400~600°C in the oxygen-enriched atmosphere for the first half and in the oxygen-deficient atmosphere for the latter half. In the first half of the above-mentioned calcination, the atmosphere is air and in the latter half, the atmosphere is preferably regulated to N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=9:1 by mixing air with equivalent nitrogen. Thereby, the transparent electrode which is low in resistance and has uniform film quality and film thickness is obtained.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-243280

⑬ Int.Cl.  
C 23 C 20/06識別記号  
厅内整理番号

7011-4K

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

## ⑮ 発明の名称 透明電極形成方法

⑯ 特願 昭59-96251  
⑯ 出願 昭59(1984)5月14日⑰ 発明者 田中 孝夫 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社  
内⑰ 発明者 山梨 文明 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社  
内

⑯ 出願人 アルプス電気株式会社 東京都大田区雪谷大塚町1番7号

## 明細書

## 1. 発明の名称

透明電極形成方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 有機金属化合物と有機バインダーと溶媒とを含む透明電極形成液を基板に塗布して焼成する透明電極形成方法において、焼成の前半を酸素が豊富な雰囲気下で行ない、焼成の後半を酸素の乏しい雰囲気下で行なうことを特徴とする透明電極形成方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、焼成の前半を空気中で行ない、焼成の後半を窒素：酸素=9:1の雰囲気下で行なう透明電極形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「技術分野」

本発明は、ガラス等の基板に有機金属化合物を含む透明電極形成液を塗布して焼成する透明電極形成方法に関する。

## 「従来技術およびその問題点」

ガラス、セラミックス等の基板上に形成した酸

化インジウム、酸化スズ、酸化カドミウムなどからなる酸化物被膜は透明で良好な導電性を示すことが知られており、液晶表示素子、半導体素子などの電極として使用されたり、窓ガラスなどの結露防止用電極として使用されている。

このような透明電極の形成方法として、金属酸化物を直接基板にコーティングして被膜を形成する真空蒸着法や、有機金属化合物を含む透明電極形成液を基板に塗布しこれを焼成して被膜を形成するスクリーニング印刷法、ディッピング法などが知られている。真空蒸着法では、比較的低抵抗の透明電極を得やすいが、特殊な設備を要し、バッチ式なので量産に適さない欠点がある。一方、スクリーニング印刷法やディッピング法は、比較的大がかりな設備を要せず、量産に適しているが、低抵抗の透明電極を得にくい欠点がある。

## 「発明の目的」

本発明の目的は、透明電極形成液を基板に塗布して焼成する透明電極形成方法において、低抵抗の透明電極が得られるようすることにある。

## 「発明の構成」

本発明の透明電極形成方法は、有機金属化合物と有機バインダーと溶媒とを含む透明電極形成液を基板に塗布し焼成する際に、焼成の前半を酸素が豊富な雰囲気下で行ない、焼成の後半を酸素の乏しい雰囲気下で行なう方法である。

このように、焼成の前半と後半とで酸素の含有量を変化させることにより、有機金属の酸化をコントロールして低抵抗の透明電極を形成することが可能となる。

本発明において使用する透明電極形成液としては、インジウムとスズとを含む非加水分解性の有機金属化合物と、有機バインダーと、溶媒とからなる組成のものが好ましい。

インジウムとスズとを含む非加水分解性の有機金属化合物としては、例えばトリスアセチルアセトナートインジウム  $In(acac)_3$ 、ビスマスアセチルアセトナートジブチルスズ  $SnBu_2(acac)_2$  などが挙げられる。この場合、スズ成分は有機金属化合物中、7.5～15重量%が適当である。そして、有機

金属化合物の含有量は全組成物中3～8重量%が好ましい。

有機バインダーとしては、例えばニトロセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロースなどのセルロース化合物が使用できる。有機バインダーの含有量は、スクリーン印刷用のペーストの場合、全組成物中5～25重量%、ディッピング用の液の場合、全組成物中1～4重量%が適当である。

溶媒としては、スクリーン印刷用のペーストの場合は例えばベンジルアルコール、ジブロピレングリコール、ベンジルアセテートなどの高沸点溶媒が主として用いられ、ディッピング用の液の場合は例えばメチルエチルケトンなどの低沸点溶媒が主として用いられる。なお、沸点を調整するため、スクリーン印刷用のペーストの場合に微量の低沸点溶媒を添加し、あるいはディッピング用の液の場合に微量の高沸点溶媒を添加してもよい。これらの溶媒は有機金属化合物、有機バインダーを除いた残りの主たる成分をなすようとする。

そして、上記のような透明電極形成液をスクリーン印刷やディッピングにより基板に塗布する。その際、有機金属化合物として上記のような非加水分解性のものを使用した場合には、湿度条件を特に限定する必要がなく、また、透明電極形成液の保存寿命も向上する。

本発明の好ましい態様においては、透明電極形成液を塗布した後、紫外線を照射する。紫外線としては、好ましくは184.9nmから253.7nmに波長のピークを持つものが使用され、これを例えれば3.5分/4mw/cm<sup>2</sup>の割合で基板に照射して、発生するオゾン(0<sub>3</sub>)により有機鎖分解と強制酸化を行ない、有機成分を燃えやすくする。これによって、膜質が均一化する。なお、この紫外線照射は本発明において必ずしも必要なものではなく、上記のように透明電極形成液を基板に塗布した後、そのまま焼成を行なってもよい。

本発明において、焼成は種々の加熱手段を用いて行なうことができ、加熱温度は400～800℃が適当である。本発明のより好ましい態様において

は、焼成は近赤外線を基板に照射して行なう。ここで近赤外線とは可視光線に近い赤外線のこととし、波長0.8μから2.5μ程度のものをさす。近赤外線照射により基板は放射あるいは輻射による直接加熱がなされ、ヒーティングレイト(基板表面の温度が100℃から500℃に達するまでの時間)が短縮される。これにより、溶媒や有機バインダー成分の揮発と、有機金属化合物の熱分解とがほぼ同時に進行し、膜質および膜厚がさらに均一化される。ヒーティングレイトは0.5～3分の間に調整することが好ましい。ヒーティングレイトが0.5分未満ではガラス等の基板を用いた場合、基板が割れる虞れがあり、3分を超えると透明電極の膜厚を均一にする効果が乏しくなる。

そして、本発明においては、焼成工程の前半を酸素の豊富な雰囲気下で行ない、焼成工程の後半を酸素の乏しい雰囲気下で行なうようにする。酸素の豊富な雰囲気下の焼成は、例えば空気中で行なうことができる。酸素の乏しい雰囲気下の焼成は、例えば  $N_2 : O_2 = 9:1$  の気体中で行なうこ

とができる。この場合、 $N_2 : O_2 = 8:1$  とするには空气中に  $N_2$  が 80% 含まれていることから、空気：空素 = 1:1 の割合とすればよい。このように、焼成工程の前半と後半とで酸素の含有量を変化させることにより、有機金属の酸化をコントロールして低抵抗の透明電極を形成することが可能となる。なお、焼成の後半においては、温度を徐々に低下させることが好ましい。

#### 「発明の実施例」

トリスアセチルアセトナートインジウム 87.5 重量 %、ビスアセチルアセトナートジブチルスズ 12.5 重量 % からなる有機金属化合物 5.5 重量 %、ニトロセルロース 2.5 重量 %、ベンジルアルコール 2.0 重量 %、メチルエチルケトン 80.0 重量 % からなる透明電極形成液を作成した。

この液にガラス基板を浸漬して引き上げ、液をガラス基板に塗布した。

次に、紫外線を 0.5 分 / 4mm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> の割合で基板に照射した。

さらに、近赤外線を照射して焼成を行なった。

び時間と示す図表である。

特許出願人 アルプス電気株式会社  
代表者 片岡勝太

その場合、ヒーティングレイトは 2 分とし、温度上昇後、前半の 20 分間は 500 °C とし、後半の 15 分間は温度を徐々に低下させた。このようすを第 1 図に示す。図中、A はヒーティングレイトの時間、B は前半の焼成の時間、C は後半の焼成の時間である。そして、前半 B の焼成は空气中で行ない、後半 C の焼成は  $N_2 : O_2 = 8:1$  の気体中で行なった。

こうして得られた透明電極は均一な膜質および膜厚を有し、透明度が良好であった。なお、膜厚は 300 Å、シート抵抗は 1KΩ/□ であった。

#### 「発明の効果」

以上説明したように、本発明によれば、透明電極形成液を基板に塗布し焼成する際に、焼成の前半を酸素が豊富な雰囲気下で行ない、焼成の後半を酸素の乏しい雰囲気下で行なうようにしたので、有機金属の酸化をコントロールして低抵抗の透明電極を形成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例における焼成温度およ

第 1 図

